Ueber ein Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid

und

1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon

und

Umwandlungen desselben.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Heinrich Müller**

aus **Triest.**

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1909.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1909.

Ueber ein Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid

und

1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon

und

Umwandlungen desselben.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Heinrich Müller**

aus **Triest.**

Referent:

Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:

Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1909.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1909.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A Lipp, der diese Arbeit anregte, danke ich auch an dieser Stelle für seine tatkräftige Unterstützung. Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Rohde für die wertvollen Anregungen bestens zu danken, mit denen er stets meine Arbeit zu fördern bestrebt war.

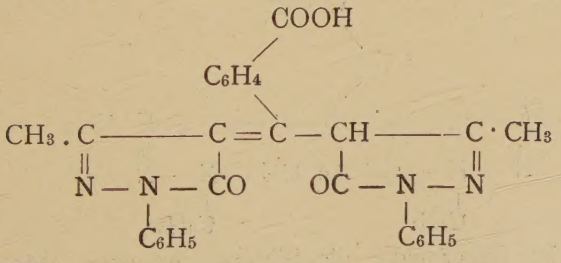
Einleitung.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid mit 1 Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon, so entsteht ein zuerst von L. Knorr*) beobachteter roter Körper, der nach den Untersuchungen von M. Bauer**) die empirische Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O_4$ hat.

Berücksichtigt man die Bildungsweise dieses Körpers, den ich in der Folge mit S_I bezeichnen will, so ergibt sich aus obiger Formel, dass er durch Kondensation zweier Moleküle Phenylmethylpyrazolon mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt entstanden ist:

$$C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot O + 2C_{10}H_{10}N_2O = C_{28}H_{22}N_4O_4 + H_2O$$

Nun ist es erfahrungsmässig die Methylengruppe, welche bei Kondensationen des Phenylmethylpyrazolons reagiert***). Weiter bildet ein wichtiges Moment für die Beurteilung der Konstitution von S_I die Tatsache, dass dasselbe eine Monokarbonsäure ist**). Fasst man all dies zusammen, so ergibt sich als einzig möglicher Ausdruck für die Konstitution von S_I die Formel:



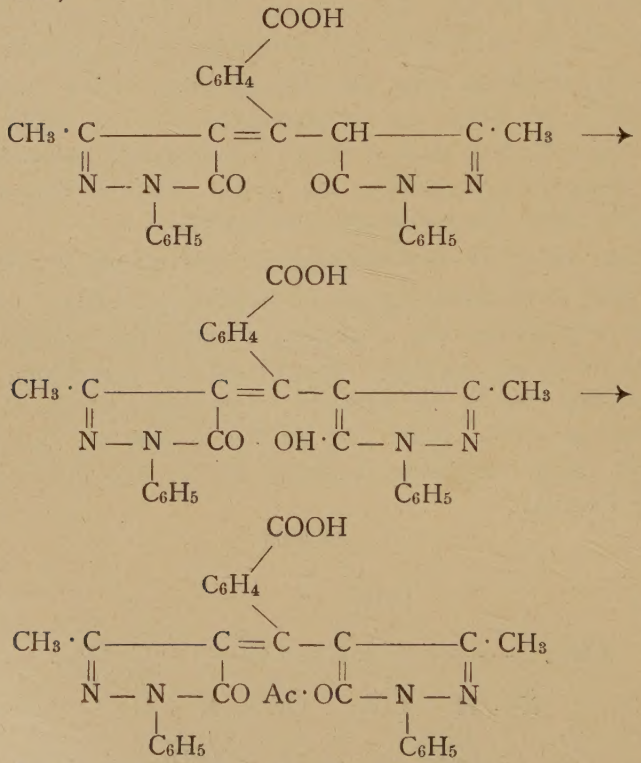
*) L. Knorr, Ann. 238, 157 (1887).

**) Max Bauer, Dissertationsarbeit.

***) L. Knorr, Ann. 238, (1887) Ste. 156, 161, 167, 170, 187.

Zugleich gibt dieselbe Rechenschaft, dass S_I gefärbt ist, und dass, wie gefunden wurde, der Methylester desselben noch sauer reagiert.

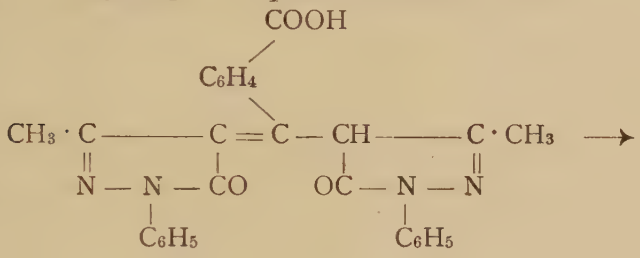
Da S_I, wie erwähnt, eine Karbonsäure ist, wollte Bauer daraus auch ein Säurechlorid, und aus diesem ein Säureamid darstellen, erhielt aber mit Phosphorpentachlorid statt des Säurechlorids einen gegen Wasser und Alkalien vollkommen indifferenten Körper, der im Gegensatz zu S_I farblos war. Derselbe Körper wurde merkwürdigerweise auch erhalten, als der oben genannte Autor versuchte, die der Enolform von S_I entsprechende Acetyl-, resp. Benzoylverbindung zu bekommen:*)

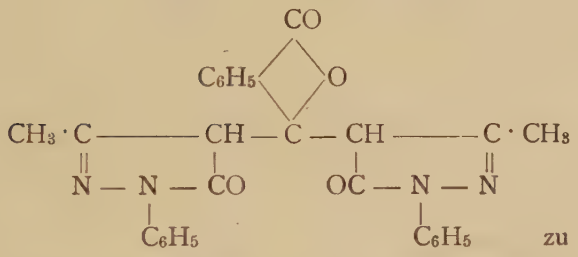


Es lag daher nahe, die Bildung des neuen Körpers auf eine Wasserabspaltung zurückzuführen. Auffallenderweise gaben

*) M. Bauer, Dissertationsarbeit.

aber die Analysen Bauers fast durchweg die nämlichen Prozentzahlen wie für S_I, so dass sich unter Berücksichtigung der Alkaliunlöslichkeit und Farblosigkeit des Körpers die Annahme aufdrängte, man hätte es blos mit einer intramolekularen Umlagerung von S_I im Sinne des Schemas:





zu tun.

Meine Aufgabe war es nun, diese Annahme zu prüfen und die Konstitution des neuen Körpers endgültig festzustellen. Gleichzeitig habe ich dabei Gelegenheit genommen, S_I selbst noch näher zu studieren.

I. S_I

Darstellung und Eigenschaften.

Nach Bauer erhält man die beste Ausbeute an S_I, wenn man Phenylmethylpyrazolon mit Phtalsäureanhydrid im Verhältnis von 2 : 3 Molekülen bei 120° C. zusammenschmilzt. (Temperatur im Ölbad gemessen). Verfährt man in dieser Weise, so beginnt das Gemisch an den Wänden des Reaktionsgefässes alsbald mit tiefroter Farbe zu schmelzen, und nach etwa 20 Min. hat die Masse die Konsistenz eines dünnflüssigen Syrups angenommen. Nach 20 weiteren Minuten beginnt sich dann eine Krystallisation bemerkbar zu machen, die in etwa 10 Min. die Masse in einen Krystallbrei umwandelt. Das vollständige Erhärten der Schmelze zeigt das Ende der Reaktion an. Beim Erkalten wird die Masse zitronengelb, was beim Zerreiben noch intensiver hervortritt.

Um das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu entfernen, kocht man die gepulverte Schmelze mehrmals mit Wasser aus, bis eine getrocknete Probe der beim Auskochen rot gewordenen Substanz in Chloroform ohne Trübung löslich ist. Man erhält so S_I als ziemlich lockeres, leuchtend rotes Pulver in gut 90%iger Ausbeute. Unter dem Mikroskope zeigt es deutlich krystallinisches Gefüge.

S_I ist in heissem Methyl- und Aethylalkohol, und ebenso in Chloroform und in Aceton ziemlich leicht löslich, schwerer in Aether und in Eisessig, sehr schwer in Benzol, Ligroïn und Essigester. Die Lösung in Chloroform besitzt im Gegensatze zu den Lösungen in den anderen genannten Mitteln keine orangerote Farbe, sondern ist rein hellgelb. Die daraus erhaltenen wieder roten Krystalle enthalten noch Lösungs-

mittel; an der Luft verwittern sie bald und nehmen Goldglanz an. Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle haben in Glanz und Farbe viel Ähnlichkeit mit den Idrianer Zinnoberkrystallen.

Aus Aethylalkohol erhält man zweierlei Krystallformen nebeneinander, und zwar kann man neben dunkeln derben Krystallaggregaten lange helle rote Spiesse beobachten. Trennt man diese Formen, die beide denselben Schmelzpunkt besitzen (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 208—214° C.), und krystallisiert sie für sich aus Aethylalkohol um, so bekommt man wieder die beiden Formen neben einander. Krystallisiert man die aus Aethylalkohol erhaltenen gemischten Krystalle aus Methylalkohol, Chloroform oder Eisessig um, so erhält man völlig einheitliche Formen. Vermutlich liegt Dimorphismus vor.

In Alkalien, Alkalikarbonaten und Bikarbonaten ist S_I mit orangeroter Farbe löslich und fällt auf Säurezusatz wieder aus. Es spielt also hier die Rolle einer Säure. Aber auch schwach basischen Charakter verrät es durch seine Löslichkeit in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure. Die schwache Gelbfärbung, die es dem Wasser mitteilt, mag seinen Grund darin haben, dass Wasser stets aus den Glasgefässen Alkali aufnimmt, welches S_I auflöst.

II.

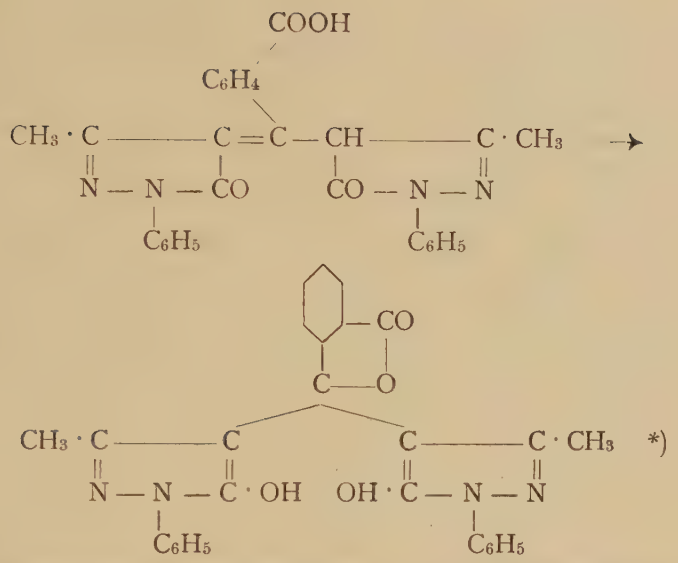
Das Verhalten von S_I beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmiteln, z. B. mit Benzaldehyd oder Nitrobenzol, ist teilweise schon von Bauer studiert worden. Dieser erhielt nämlich einen roten, in Alkalien und in Alkohol unlöslichen Körper, den Bauer in seiner Dissertation mit S_{II} bezeichnet hat. Daneben erhielt ich durch Verdünnen der Mutterlaugen mit Alkohol eine in gelben schiefen Prismen krystallisierende Substanz (S_g), welche schon beim blossen Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, in S_I zurückverwandelt wurde. Da sie infolgedessen S_I noch sehr nahe stehen muss, soll sie hier zuerst Erwähnung finden.

a) Darstellung und Eigenschaften von S_g.

Verteilt man 1 gr. S_I in 3 cm^3 Nitrobenzol und erwärmt vorsichtig, so geht S_I allmählig in Lösung. Wenn man nun weiter erhitzt, so beobachtet man, dass die beim Schütteln in dünner Schicht anfänglich gelb erscheinende Lösung einen Farbenwechsel nach Bordeaux erfährt. Man unterbricht dann das Erhitzen, kühlt rasch ab, und versetzt mit dem 3—4fachen Volumen Alkohols, wodurch S_{II} infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol in feinen roten Nädelchen ausgefällt wird. Man filtriert dieselben ab und überlässt das Filtrat sich selbst. Nach einiger Zeit beginnt sich dann S_g in gelben Krystallen auszuscheiden. In wenigen Stunden oder über Nacht krystallisieren bei Anwendung der oben angegebenen Menge S_I etwa 0,4 gr. aus.

S_g stellt grosse gelbe Prismen dar mit schönem blauem Flächenschimmer. Bringt man es auf den Tonteller, so geht seine Farbe bald in rot über und Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften deuten darauf hin, dass sich S_I zurückgebildet hat. Will man S_g aus Aethylalkohol umkrystallisieren, so erhält man ebenfalls S_I, wobei besonders bemerkenswert ist, dass dieses wieder in den beiden oben erwähnten Krystallformen auftritt. Beim Erhitzen von S_g im Kapillarröhrchen beobachtet man, dass bei etwa 80^0 C. Rotfärbung eintritt und die Probe dann den Schmelzpunkt des Körpers S_I zeigt. Diese Umwandlung erfährt S_g auch beim Erwärmen mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sodann beim Lösen in Alkalien und Alkalikarbonaten.

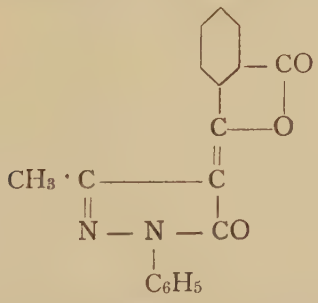
Offenbar ist S_g eine sehr labile Form von S_I, deren Bildung auf einer intramolekularen Atomverschiebung beruhen dürfte. Die Farbenänderung liesse sich damit erklären, dass S_g unter Lösung der Färbung bedingenden Doppelbindung nach dem Schema:



aus S_I entsteht. Aber schon durch Lösen in Alkalien würde die Karboxylgruppe zurückgebildet werden und so wiederum S_I entstehen.

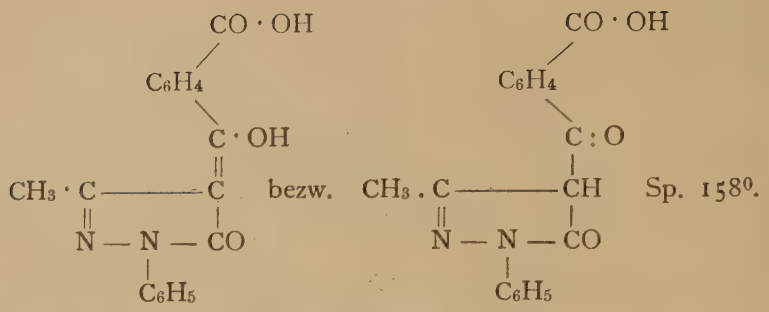
Sehr wahrscheinlich ist es, dass die gelbe Form, in der man S_I bei der Kondensationsschmelze erhält mit S_g identisch ist.

b) Der oben erwähnte Körper S_{II} vom Sp. 219 tritt bei dieser Darstellungsweise in Ausbeuten von 25% auf. Nach Bauer hat er folgende Zusammensetzung:

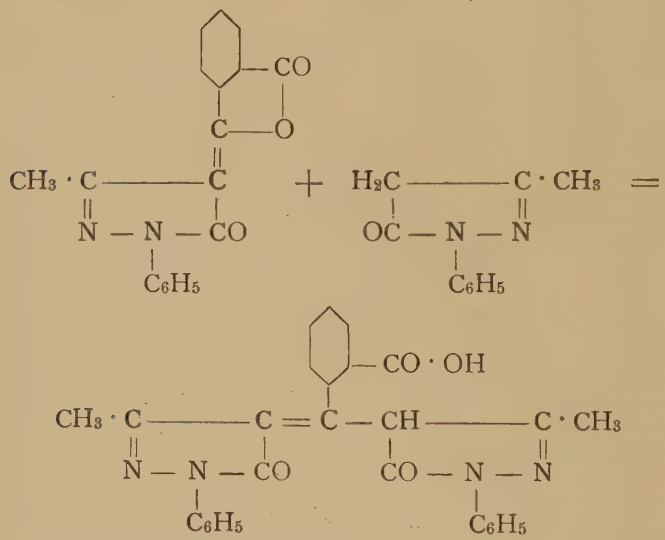


und kann durch Kochen mit Alkalien zur entsprechenden Säure aufgespalten werden:

*) Über die Phenolform des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolons: L. Knorr, Ber. 28, 706 (1895).



Schmilzt man die Aufspaltungssäure in molekularen Mengen mit Phenylmethylpyrazolon zusammen, so erhält man S_I nach dem Schema:



Die mässigen Ausbeuten an S_{II} erklärte Bauer durch die Annahme, dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen S_{II}, dem abgespaltenen Pyrazolon und dem wieder rückgebildeten S_I herstelle. Ausserdem entsteht aber dabei auch in einer Ausbeute von 30% Sg. Würde alles S_I in S_{II} und Pyrazolon gespalten werden, so müssten 65% des angewandten S_I als S_{II} auftreten. Tatsächlich erhält man blos 25%.

Behandelt man S_I, wie oben ausgeführt, mit Nitrobenzol und verdünnt mit Alkohol, so fällt S_{II} in roten Nadeln aus, während Sg erst allmählich zur Krystallisation gelangt. Lässt

man das Krystallgemisch zusammen mit der Mutterlauge etwa eine Woche stehen, so ist merkwürdigerweise S_{II} wieder in Lösung gegangen. Die Vermutung, es wäre mit dem anwesenden Pyrazolon wieder zu S_I zusammengetreten, bestätigte sich nicht. Vielmehr wurde gefunden, dass S_{II} in die Aufspaltungssäure übergegangen war. Dieselbe lässt sich isolieren, wenn man die Mutterlaugen von S_g abfiltriert, den darin enthaltenen Alkohol abdestilliert und die rückständige Nitrobenzollösung mit Natronlauge ausschüttelt. Übersättigt man die so erhaltene alkoholische Lösung mit Säure, so fallen gelbe Flocken aus, die ein Gemisch von wenig S_I mit der Bauer'schen Aufspaltungssäure darstellen. Durch Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese beiden Körper trennen. Auffallenderweise wurde diese Aufspaltung nicht beobachtet, als S_{II} eine Woche lang mit Alkalien oder Säuren stehen gelassen wurde.

III.

Versuch, ein Amid von S_I darzustellen.

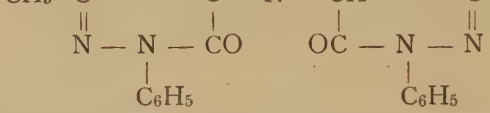
Da es Bauer nicht gelungen war, über das Chlorid von S_I zum Amid dieses Körpers zu gelangen, versuchte ich, ob nicht Behandlung von S_I mit alkoholischem Ammoniak zum Ziele führen würde. 5 gr. S_I wurden mit 30 gr. höchstkonzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohre eingeschmolzen, allmählich auf 160° C. erhitzt, und bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden gehalten. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine tief violette Lösung. Langsam zur Verdunstung gebracht, schied dieselbe zuerst weisse glasglänzende Krystalle ab, die sich durch ihren Sp. von 234 und ihr sonstiges Verhalten (Sublimation, Phtalimidblau-Reaktion, Entwicklung von Benzonitril beim Glühen mit Natronkalk*) als Phtalimid erwiesen. Wurde von diesem abfiltriert, so fielen nach kurzer Zeit rote seidenglänzende Nadeln aus, die im Aussehen grosse Ähnlichkeit mit S_{II} hatten, sich jedoch durch ihre Löslichkeit in

*) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III. Auflage.

Alkalien charakteristisch davon unterschieden. Aus der alkalischen Lösung, die einer wässerigen Kaliumpermanganatlösung täuschend ähnlich sieht, fiel der Körper wieder unverändert mit dem Sp. 184 aus. Bevor noch zur Analyse geschritten wurde, ergab sich die Vermutung, dass die Substanz die von L. Knorr entdeckte Rubazonsäure sei*), die später von Jaffé**) im Harn nach Verabreichung von Pyramidon beobachtet wurde. Die von den genannten Autoren ermittelten Eigenschaften dienten zu Identifizierung der Rubazonsäure.

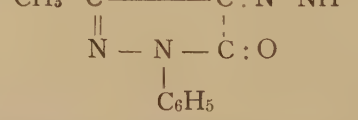
Sie ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, sehr leicht löslich in heissem Essigester.

L. Korr legt der Rubazonsäure, die er die Purpursäure der Pyrazolreihe nennt, die von Jaffé bestätigte Konstitution:

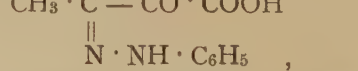


bei.

Dass der Körper von Sp. 184 mit Rubazonsäure identisch ist, wurde wie folgt gezeigt: 1. Erhitzt man Rubazonsäure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in 50%iger Essigsäurelösung, so entstehen goldgelbe Nadeln vom Sp. 155, die das Phenylhydrazinphenylmethylpyrazolon darstellen. Der aus dem Spaltungsprodukt von S_I in dieser Weise gewonnene Körper zeigt ebenfalls den Sp. 155. Seine Konstitution ist nach L. Knorr:



2. Durch Kochen der Rubazonsäure mit Alkalien entsteht Phenylhydrazin-Acetyl-Glyoxylsäure:



die durch Ansäuern ausfällt. Im Filtrat befindet sich Phenylmethylamidopyrazolon, das an der Luft stehen gelassen, braune

*) Ann. 238, 192. (1887).

**) B. B. 34, 2737. (1991).

Flocken von Rubazonsäure ausscheidet, die sich in Alkalien wieder mit violetter Farbe lösen. Nimmt man die Phenylhydrazin-Acetyl-Glyoxylsäure mit Aether auf, und behandelt man das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Harz in Essigsäurelösung mit Phenylhydrazin, so bilden sich gelbe Nadeln vom Sp. 212, die aus Diphenylhydrazin-Acetylglyoxylsäure bestehen. Auch bezüglich dieses Versuches zeigte sich völlige Übereinstimmung des erhaltenen Produktes mit Rubazonsäure. Es ist also zweifellos, dass diese Säure vorlag.

Da man hiernach auf dem eingeschlagenen Wege nicht zum Säureamid gelangt, wurde nunmehr der Methylester als Ausgangsprodukt gewählt. 1,5 gr. desselben wurden in feingepulvertem Zustande mit 15 cm^3 hochkonzentrierten alkoholischen Ammoniaks im Rohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck vorhanden, und nach dem Ansäuern und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich neben den charakteristischen, goldgelben, blauen Flächenschimmer zeigenden Schuppen des Esters wiederum die braunen Nadeln der Rubazonsäure vom Sp. 184 und die bereits erwähnten weissen glasglänzenden Krystalle vom Sp. 238, die sich als Phtalimid erwiesen hatten. Auch auf diesem Wege kann man also nicht zum Amid gelangen, es wird vielmehr, wie im vorigen Falle, der Phtalsäurerest abgespalten.

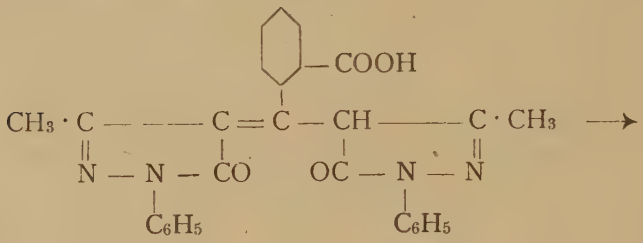
Zuletzt sei noch bemerkt, dass durch Reduktion von S_I mit Zinkstaub und Kalilauge ein farbloser Körper zu erhalten ist, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 184° C. schmilzt. Eine nähere Untersuchung der Substanz wurde bisher nicht ausgeführt.

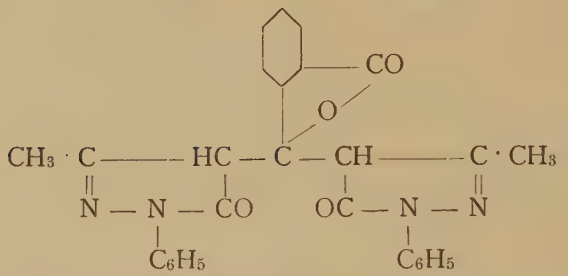
IV.

S_{III}; Darstellung und Eigenschaften.

Nach diesem ergänzenden Bericht über S_I wende ich mich den Ergebnissen meiner eigentlichen Untersuchung zu.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt wurde, hatte dieselbe zum Zweck, die Konstitution einer Verbindung festzustellen, die Bauer bei der Behandlung von S_I mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Phosphorpentachlorid*) erhalten hatte, und die er auf Grund der Analyse und ihrer sonstigen Eigenschaften für ein Umlagerungsprodukt von S_I im Sinne folgenden Schemas hielt:





Bei der Darstellung von S_{III} beobachtete ich im allgemeinen Bauers Vorschrift. 25 gr. S_I wurden mit Essigsäureanhydrid zu einem dünnen Brei angerührt und dann 6 bis 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Unter heftiger Erwärmung und gleichzeitiger Lösung der Verbindung S_I trat Gelbfärbung ein. Ich liess dann das abgekühlte harzige Reaktionsgemisch aus einer Tropfbürette in viel Wasser fliessen, indem ich dieses durch ein Rührwerk in starker Bewegung erhielt. Günstig ist der Zusatz von Ätzkali zum Wasser, da die Schwefelsäure und das Essigsäureanhydrid dadurch leicht gebunden werden. Da ferner S_{III} in Wasser sowohl als in wässerigen Laugen völlig unlöslich ist, währenddem etwa vorhandenes unverändertes S_I in Lösung geht, wird dadurch gleichzeitig eine glatte Trennung von S_{III} und S_I erzielt. Die

*) Bauers Dissertationsarbeit, 28 (1905).

gelbstichigen Flocken von S_{III} werden auf der Nutsche gesammelt, gut mit Wasser nachgewaschen und endlich getrocknet. Es zeigt sich, dass die Ausbeute an S_{III} fast quantitativ ist, da aus 25 gr. S_I über 23 gr. S_{III} erhalten wurden.

Begeht man die Unvorsichtigkeit, in das nicht ganz abgekühlte Reaktionsgemisch Wasser fliessen zu lassen, statt dass man ersteres blos tropfenweise in viel Wasser verteilt, so wird unter heftiger Erwärmung S_I zurückgebildet.

Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt S_{III} weisse Nädelchen vom Sp. 261 dar, die sich ausser in heissem Alkohol, noch in Benzol und in Aceton leidlich, besonders reichlich aber in Pyridin lösen. In Wasser und in wässerigen kalten Alkalien ist S_{III} unlöslich.

Durch Kochen mit verdünnten wässerigen Alkalien tritt eine schwache Orangefärbung ein, ohne dass merkliche Mengen von S_{III} in Lösung gehen. Nimmt man aber alkoholische Kalilauge, so entsteht sofort schon in der Kälte, besser noch beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine tiefrote Lösung, aus der Mineralsäuren S_I fällen. Im Kapillarröhrchen schmilzt S_{III} zu einer gelben Flüssigkeit, ohne dabei verändert zu werden.

Die Elementaranalyse von S_{III} hatte folgende Ergebnisse:

1. 0,1809 gr. S_{III} lieferten 0,4859 gr. CO_2 und 0,0707 gr. H_2O.
2. 0,2002 „ „ „ 0,5322 „ „ „ 0,0793 „ „ .
3. 0,2530 „ „ „ 0,6701 „ „ „ 0,0028 „ „ .
4. 0,1136 „ „ „ 0,3035 „ „ „ 0,0488 „ „ .
5. 0,1789 „ „ „ 0,4740 „ „ „ 0,0734 „ „ .

Kontrollanalysen, von Praktikanten ausgeführt, gaben:

für C:	72,5 %	72,59 %
„ H:	4,99 %	4,72 %

Meine Werte in Prozenten:

	1	2	3	4	5
C:	72,7	72,5	72,25	72,86	72,64
H:	4,07	4,07	4,47	4,77	4,58

Die Werte der Stickstoffbestimmungen waren folgende:

1. 0,289 gr. S_{III} gaben 33,1 cm^3 N bei 719 mm Druck und 19,1° C.; also 12,45 % N.

2. 0,1028 gr. S_{III} gaben 11,8 cm^3 N bei 718 mm Druck und 19,5° C; also 12,42% N.

3. 0,1202 gr. S_{III} gaben 13,9 cm^3 N bei 716,2 mm Druck und 19,5° C.; also 12,47% N.

Die Mittelwerte aus diesen Zahlen sind:

C = 72,57%, H = 4,57%. N = 12,45%

Bauers Werte dagegen:

C = 70,29%, H = 4,60%, N = 12,1 %.

Es stellte sich also heraus, dass Bauers Analysen unzulänglich waren, so dass demnach die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen über die Konstitution von S_{III} unrichtig sind. Für die Mittelwerte aus meinen Analysenresultaten berechnet sich nämlich zwanglos eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_4O_3$, die also ein Molekül Wasser weniger enthält als S_I, vorausgesetzt natürlich, dass das Molekül von S_I im wesentlichen seine Grösse beibehalten hat. Die nach der Landsberger'schen Methode ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen gaben völlige Sicherheit.

Bezeichnet man mit G das Grammgewicht der Substanz, mit E die Differenz der Siedepunkte des Lösungsmittels vor und nach Eintragen der zu untersuchenden Substanz, mit K die Konstante des betreffenden Lösungsmittels, mit N das Gewicht desselben, so wird das Molekulargewicht berechnet nach der Formel:

$$M = 100 \frac{K \times G}{N \times E} \qquad (K \text{ für Benzol} = 26{,}7)^*)$$

Die einzelnen Bestimmungen ergaben:

1. $M = 26 \cdot 7 \frac{100 \times 0 \cdot 4868}{20 \cdot 33 \times 0 \cdot 16} = 398,$

2. $M = 26 \cdot 7 \frac{100 \times 1 \cdot 1 \cdot 59}{21 \cdot 91 \times 0 \cdot 33} = 452,$

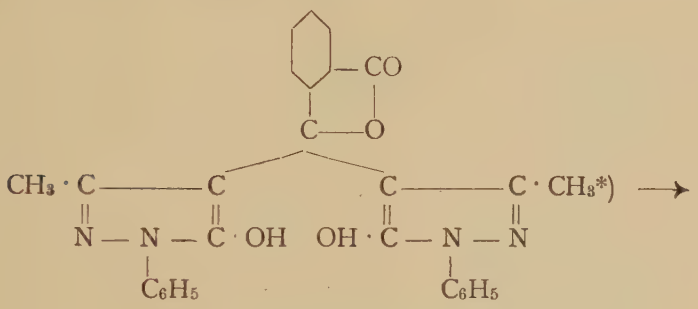
3. $M = 26 \cdot 7 \frac{100 \times 1 \cdot 7403}{24 \cdot 19 \times 0{,}415} = 462{,}9,$

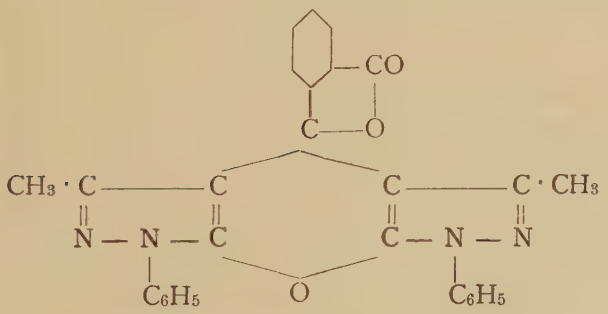
4. $M = 26 \cdot 7 \frac{100 \times 0 \cdot 9378}{19{,}26 \times 0 \cdot 31} = 419.4,$

*) Nach Beckmann.

währenddem sich für $C_{28}H_{20}N_4O_3$ eine Molekulargrösse von 460 berechnet. Nun fragt es sich, in welcher Weise der Wasseraustritt aus S_I erklärt werden kann.

I. Es reagiert die Anhydridform von S_I, die Bauer für S_{III} angenommen hat, in ihrer Enolform, so kann Wasser im Sinne folgenden Schemas austreten:





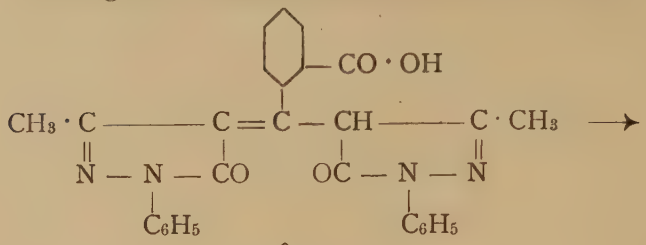
Es bildet sich dann ein Ring mit einem Sauerstoffatom aus, wie beim Fluoran oder beim Furfuran. Ein solcher Körper wird analog dem Fluoran farblos sein und auch keine Salze bilden. Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms im Phenyl-Methyl-Pyrazolon macht es ferner verständlich, dass bei einer Aufspaltung des Pyranringes**) unter Wasseraddition S_I wieder zurückgebildet wird.

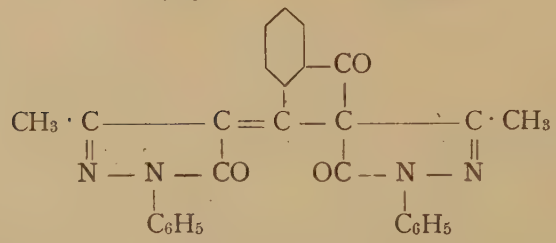
---

*) L. Knorr, Ber. 28, 706 (1892).

**) Vergl. über Nomenklatur: Beilstein, Handbuch der org. Ch. III. Aufl.

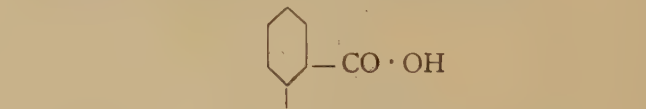
II. Erfolgt die Wasserabspaltung nach dem Schema:

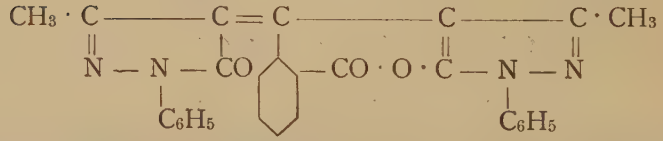




so wird man zu einem Körper gelangen, der noch gefärbt ist.

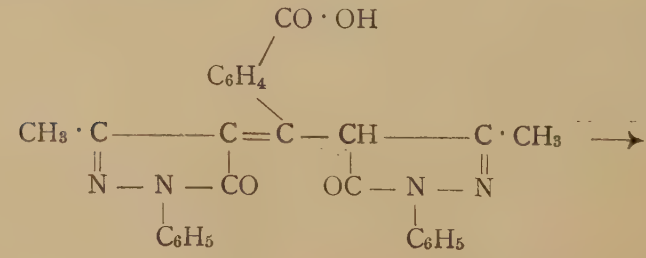
III. Tritt das Wasser nach dem Schema:

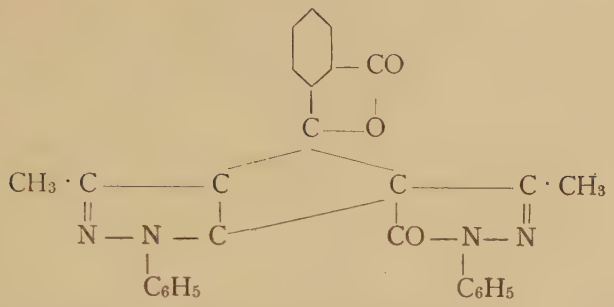




aus so würde S_{III} ebenfalls gefärbt sein, überdies käme es zur Bildung eines 7-Ringes.

Der Wasseraustritt im Sinne der Formel:





kann wohl von vornherein ausgeschlossen werden. Ich glaube also den weiteren Ausführungen die nach I. für S_{III} sich ergebende Konstitution zu Grunde legen zu können.

V.

Versuche, den Brückensauerstoff von S_{III} durch die NH-Gruppe zu ersetzen:

1. 3 gr. S_{III} wurden mit wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft; es trat weder Lösung noch Farbenänderung ein, und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper den unveränderten Sp. 261.

2 8 gr. S_{III} wurden mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr 4 Stunden lang auf ca. 112° erhitzt. S_{III} ging dabei völlig in Lösung, und der Röhreninhalt war orangerot geworden. Verdünnte man nach dem Öffnen der Röhre mit Wasser und neutralisierte mit verdünnter Salzsäure, so erhielt man einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhielt so rote Krystalle, die jenen von S_I sehr ähnlich sahen, aber schon bei 182° schmolzen. Die Ausbeute an Krystallen betrug 7 gr. Die ammoniakalischen Mutterlaugen gaben eingedampft eine gleichmässige Krystallisation von Chlorammon ohne jede Beimengung.

Um das neu erhaltene Produkt analysenrein zu erhalten, wurde verfahren wie folgt: Unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Chloroform gelöst, und dann so viel Petrol-

aether zugesetzt, bis sich eine beginnende Trübung bemerkbar machte. Nach kurzer Zeit erhielt ich zarte ziegelrote Krystalle, welche den konstanten Sp. 206 zeigten. Die sicher von S_I verschiedene Substanz, die in der Folge mit R_I bezeichnet sein möge, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Petrolaether, Aceton und Benzol, leichter in Methylalkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, sowie in Aethyl- und Amylalkohol Aus Alkohol erhält man sie in kleinen schiefen Prismen.

Wie S_I ist auch R_I eine Säure, da es in kohlensauren und in doppelkohlensauren Alkalien löslich ist. Auch in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure löst es sich. Beim Neutralisieren der alkalischen wie sauren Lösungen fällt es unverändert wieder aus.

Kocht man R_I mit starken wässerigen, oder besser noch mit alkoholischen Alkalien, so verwandelt es sich in ein bräunliches Harz, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich mit prachtvoller blauvioletter Fluoreszenz in Wasser löst. Derselbe Körper bildet sich beim Kochen mit durch Alkohol stark verdünnten Säuren, oder beim Erhitzen von R_I mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr. Er gelangt später unter der Bezeichnung W_I zur Besprechung.

Kocht man R_I mit mässig verdünnten Säuren, so erhält man derbe weisse Krystalle, die unlöslich in Säuren und unvollkommen löslich in Alkalien sind. Ihr Sp. liegt bei 317^0 C. Der Kürze halber wird dieser Körper in Zukunft mit R_{III} bezeichnet.

Hochsiedenden Lösungsmitteln gegenüber verhält sich R_I ähnlich wie S_I, indem einesteils S_{II}, andernteils ein Umlagerungsprodukt von R_I gebildet wird. Wegen seiner gelben Farbe und seiner Beziehung zu R_I nenne ich dasselbe R_g.

Kocht man R_I mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so tritt Lösung und Entfärbung ein. Die weissen Flocken, die nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser ausfielen, erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als rückgebildetes S_{III}.

Analyse von R_I.

1. 0,1604 gr. R_I gaben 0,4140 gr. CO_2 und 0,0746 gr. H_2O,
2. 0,1534 „ „ „ 0,3960 „ „ „ 0,0694 „ „ ,
3. 0,1498 „ „ „ 0,3820 „ „ „ 0,0747 „ „ ,
4. 0,1914 „ „ „ 0,4777 „ „ „ 0,0880 „ „ ,
5. 0,1284 gr. R_I gaben ferner bei 19° C. und 718 mm. Druck 17,85 cm^3 feuchten N.
6. 0,1495 gr. R_I „ „ bei 20,8° C. und 717,4 mm. Druck 20,65 cm^3 feuchten N.
7. 0,1363 gr. R_I „ „ bei 21° C. und 715,7 mm. Druck 18,85 cm^3 feuchten N.

Gefunden:	1	2	3	4	5	6	7
C:	70,4	70,4	69,7	69,6	—	—	—
H:	5,17	5,02	5,6	5,22	—	—	—
N:	—	—	—	—	15,07	14,84	14,86

Ich gebrauchte die Vorsicht, die Analysen von R_I mit Krystallisaten aus verschiedenen Lösungsmitteln auszuführen, und zwar 1—2 und 5—7 mit Material aus Chloroform, 3 und 4 mit solchem aus Alkohol. Beidemale wurde auf Konstanz des Sp. gesehen, der wie oben erwähnt, bei 209 liegt. Die gefundenen Zahlen stimmen auf die für $C_{28}H_{23}N_5O_3 = C_{28}H_{20}N_4O_3 + NH_3$ berechnete prozentische Zusammensetzung:

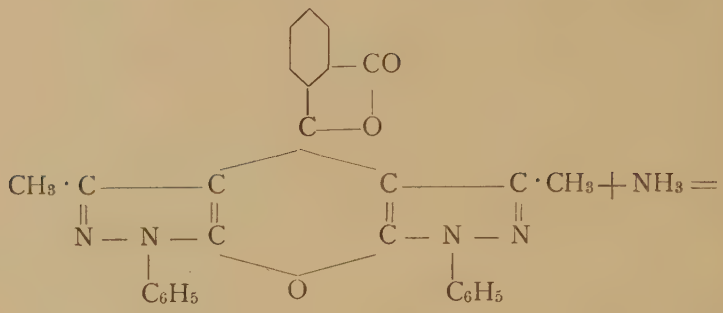
$C = 70{,}44\%$ $H = 4{,}82\%$ $N = 14{,}68\%$.

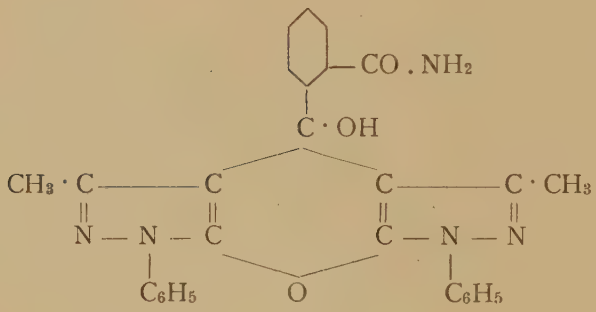
Es kann hiernach keinem Zweifel unterligen, dass ein Körper vorliegt, der durch NH_3-Eintritt in S_{III} entstanden ist. Aber alle Versuche, NH_3 wieder abzuspalten, schlugen fehl. Nur durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure konnte S_{III} rückgebildet werden.

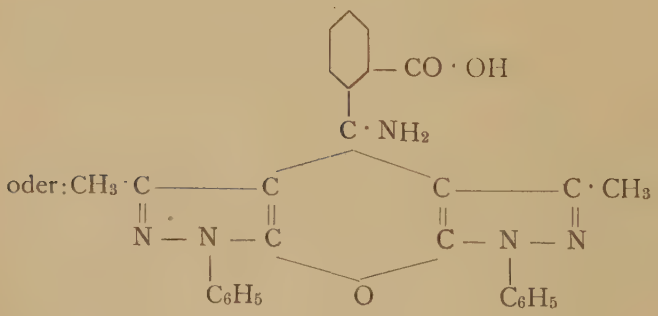
Die Annahme, R_I sei das Säureamid von S_I, verliert dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass R_I beim Kochen mit starken Alkalien kein NH_3 abspaltet*) Sodann gelang es nicht, wie aus S_I, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, den Phtalsäurerest abzuspalten und Rubazonsäure zu erhalten.

*) Sogar mit Hilfe der Gattermann'schen Methode zur Verseifung widerstandsfähiger Säureamide (B. 30, 1279; 1897) konnte ich nicht zu S_I gelangen.

Die weitere Annahme, dass R_I etwa nach dem Schema:

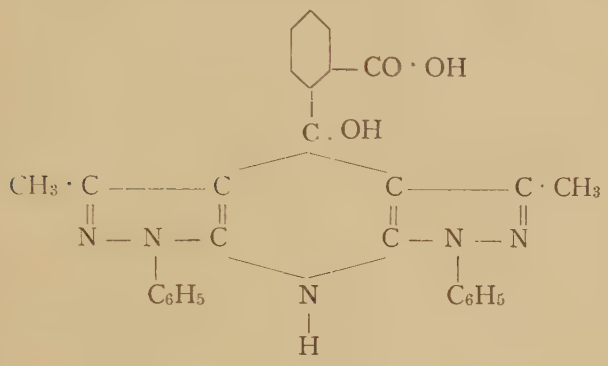






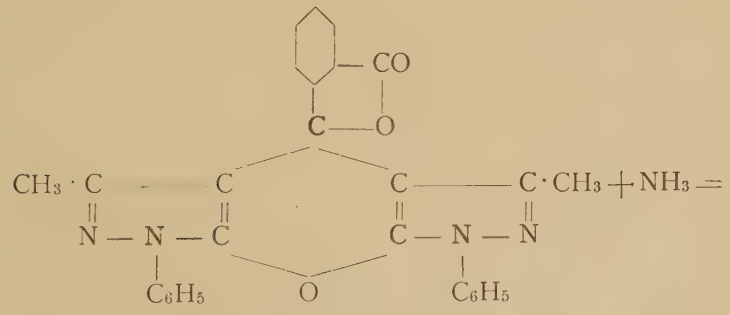
entstanden sei, lässt nicht ersehen, weshalb R_I gefärbt ist.

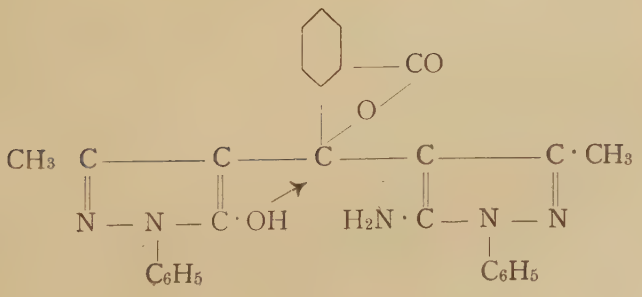
Das Gleiche gilt bezüglich der Formel:

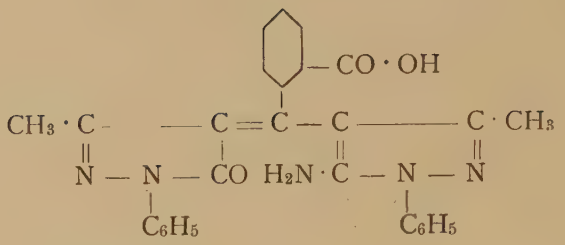


Ausserdem ist dieselbe, wie später gezeigt wird, (vergl. S. 38) auch noch aus anderen Gründen auszuschliessen.

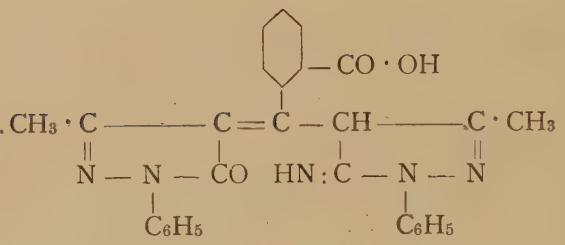
Ich neige daher der Ansicht zu, dass sich unter Aufspaltung des Pyranringes der folgende Prozess abgespielt hat:







bezw.



Vergleicht man die sich so ergebende Formel für R_I mit derjenigen von S_I, so erkennt man, dass die erstere Substanz entstanden gedacht werden kann, indem man sich das O-Atom einer Karbonylgruppe in S_I durch die Imidogruppe ersetzt denkt. Diese nahe Beziehung zu S_I bewog mich zu untersuchen, wie sich R_I gegen hochsiedende Lösungsmittel verhält.

VI.

Verhalten von R_I hochsiedenden Lösungsmitteln gegenüber.

5 gr. der Verbindung wurden mit 20 gr. Nitrobenzol bis gerade zum Sieden des letzteren erhitzt, wobei ebenfalls der bei S_I beobachtete Farbenumschlag nach Bordeaux eintrat. Beim Erkalten schieden sich die bereits erwähnten gelben Krystallnadeln von R_g aus (vergl. S. 18). Auf diese Weise wurden 15 gr. R_I verarbeitet, die beim Ausfrierenlassen der Reaktionsflüssigkeit 7 gr. von R_g lieferten. Verdünnt man die Mutterlauge mit dem 3 bis 4 fachen Volumen Alkohol, so scheidet sich eine Krystallisation von S_{II} ab, deren Menge etwa 25% der angewendeten Substanz beträgt. Das Filtrat

hiervon lieferte bei der Verdunstung des Alkohols nur noch Schmieren, die sich nicht weiter verarbeiten liessen.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach dem Ausfrierenlassen der Hauptmenge von R_g die Behandlung der Mutterlauge mit Alkohol unterlassen und statt dessen zur Gewinnung der noch gelöst gebliebenen Anteile von R_g mehrmals mit sehr verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, das Nitrobenzol aus der alkalischen Lösung vollkommen mittels Aether entfernt, die kalische Lösung mit Säure übersättigt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert Die zuerst ausfallenden Krystalle stellten ein Gemisch von 2 gr. unverändertem R_I und 1,5 gr. R_g dar. Durch Auskochen des Gemisches mit Aceton ging R_g in Lösung, wodurch eine Trennung der beiden Körper möglich war. Die Ausbeute an R_g betrug nahezu 60%, neben 15% unverändertem R_I.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man R_g in feinen hellgelben Nadeln, die bei 242° unter Rotfärbung schmelzen, und sich in heissem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol leicht, schwerer in Aceton, Benzol und Essigester lösen. In Alkalien geht R_g leicht mit gelber Farbe in Lösung. CO_2 fällt es nicht wieder aus, wohl aber stark verdünnte Mineralsäuren. Sind die letzteren weniger verdünnt, so geht R_g wieder in Lösung. Kocht man diese Lösungen längere Zeit, so erleidet die Substanz eine Veränderung. Die nämliche Beobachtung wurde gemacht, als man den Ester von R_g darstellen wollte durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol, oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von R_g. Beim Kochen mit Alkali, selbst in alkoholischer Lösung wird R_g nicht verändert. Mit Essigsäureanhydrid erhält man braune Lösungen, in denen S_{II} in kleinen Mengen nachgewiesen werden kann. Fügt man unter Erwärmen wenig Schwefelsäure zu, so geht die Umwandlung in S_{II} glatt vor sich. Ebenso, aber weniger glatt, gelingt eine Abspaltung von S_{II} aus R_g durch Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln.

Analyse von R_g.

1. 0,1765 gr. R_g gaben 0,4559 gr. CO_2 und 0,08 gr. H_2O;
2. 0,1732 „ „ „ 0,4449 „ „ „ 0,0775 „ „ ;

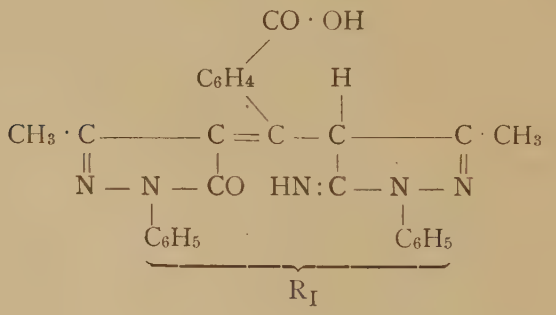
3. 0,2346 gr. R_g gaben bei 17° C. und 709 mm. Druck 31,97 cm³ feuchten N;
4. 0,2229 gr. R_g gaben bei 18,3° C. und 708 mm. Druck 30,58 cm³ feuchten N.

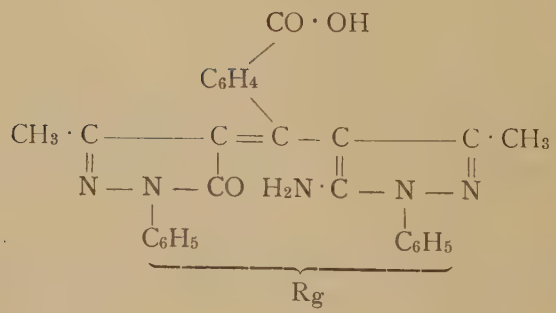
	1	2	3	4
CO_2:	70,44	70,08	—	—
H_2O:	5,03	4,97	—	—
N:	—	—	14,73	14,76

Berechnet für $C_{28}H_{23}N_5O_3$:

C = 70,44% H = 4,82% N = 14,68%

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass R_g mit R_I isomer ist, dass also durch Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln R_I ebenso wie S_I teilweise eine Umlagerung erfahren hat (vergleiche Absatz II). Eine Rückverwandlung von R_g in R_I ist mir dagegen nicht geglückt. Ich konnte nur konstatieren, dass R_g beim Schmelzen rot wird. Die Umlagerung von R_I in R_g ist vorderhand noch nicht aufgeklärt. Vielleicht repräsentiert R_g die Amidform von R_I:





VII.

Abspaltung von S_{II} aus R_g.

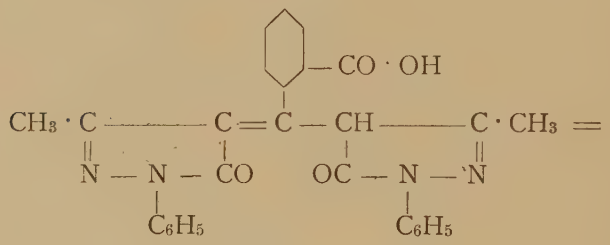
Schon oben wurde kurz erwähnt, dass aus R_g durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure S_{II} entsteht. Diese Reaktion verläuft sehr glatt.

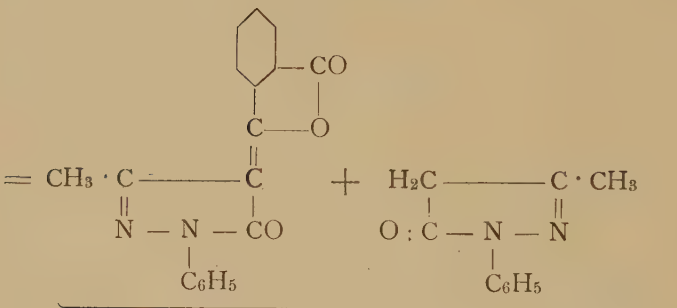
5 gr äusserst sorgfältig gepulvertes R_g wurden mit 11 gr. Essigsäureanhydrid zu einem Brei angerührt, 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und im Wasserbade auf ca. 80° erwärmt. Es trat sofort Rotfärbung ein und der Brei nahm eine steife Beschaffenheit an. Die mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, dass der Prozess nur erst sehr unvollständig verlaufen war; abgesehen von geringen Mengen roter Nadeln bestand die Krystallisation nämlich der Hauptsache nach noch aus unveränderter Substanz. Aus diesem Grunde wurden dem Brei nach und nach 30 gr. Essigsäureanhydrid zugesetzt, und unter Hinzufügen von weiteren 3 Tropfen Schwefelsäure so lange auf etwa 80° erwärmt, bis die Krystallisation unter dem Mikroskop sich als ausschliesslich aus roten Nadeln von S_{II} bestehend erwies. Die Krystalle wurden kräftig abgesaugt, auf Tonscherben gebracht und mit verdünntem Alkali sorgsam verrieben, um etwa noch anhaftende saure Beimengungen zu entfernen. Aus Eisessig umkrystallisiert, lagen 2,5 gr. S_{II} in schön seidenglänzenden braunroten Krystallen vor. Die Mutterlaugen wurden zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in viel Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag mit Methylalkohol ausgekocht, wobei noch weitere 0,4 gr. S_{II} ungelöst zurückblieben. Theoretisch werden aus 5 gr. R_g 3,4 gr. S_{II} erhalten, tatsächlich betrug die Ausbeute 2,9 gr. Die Schmieren konnten nicht weiter verarbeitet werden.

Um ganz sicher zu gehen, dass S_{II} vorlag, wurden die erhaltenen 2,9 gr. mit 1,7 gr. Phenylmethylpyrazolon zusammengeschmolzen, und nachdem Erstarrung eingetreten war, die Schmelze gepulvert und mit verdünntem Alkali gut verrieben. Es ging alles in Lösung, und mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man wieder die charakteri-

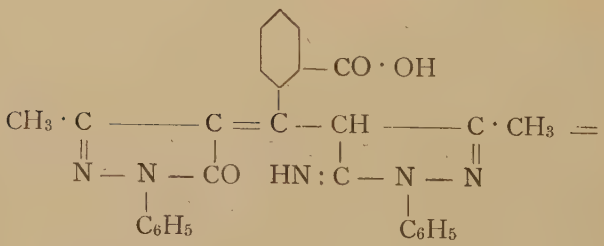
stischen dimorphen Krystalle von S_I mit dem Sp. 208. Die Ausbeute betrug ca. 4 gr.

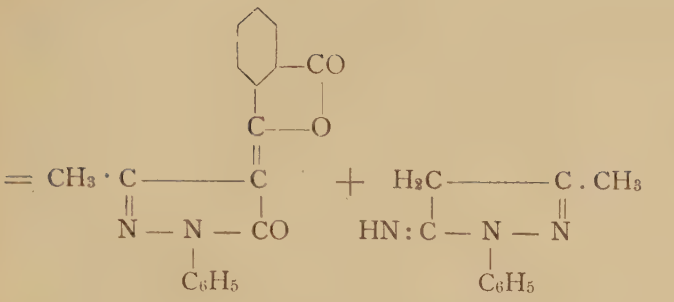
Die Leichtigkeit, mit der R_I sowohl als auch R_g in S_{II} und eine andere noch nicht gefasste Komponente zerfallen, steht gut damit in Einklang, dass beide Körper die Karbonylgruppe von S_I noch enthalten, dass also die Aufspaltung zu S_{II} analog wie dort vor sich geht:



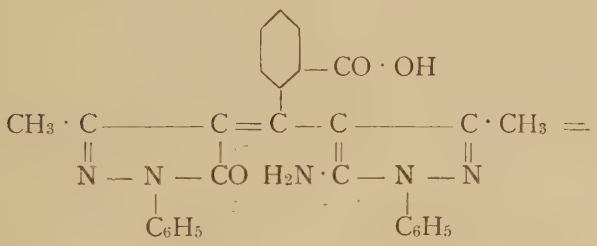


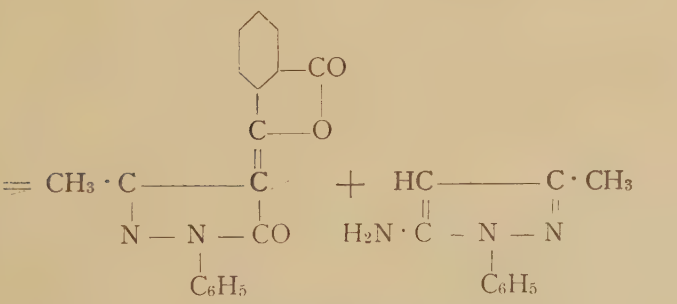
Aufspaltung von S_I.





Aufspaltung von R_I.





Aufspaltung von R_g.

VIII.

Versuch zur Esterifizierung von R_I.

5 gr. R_I wurden in 75 gr. Methylalkohol verteilt und 20 gr. konz. Schwefelsäure zugefügt. Auf dem Wasserbade

zum Kochen erhitzt, schied die Reaktionsflüssigkeit schon nach einer halben Stunde grobe weisse Krystallkörner aus, die nach einstündigem Kochen in so lästiger Menge auftraten, dass sie heftiges Stossen der Flüssigkeit erzeugten und daher abfiltriert werden mussten. Als sich nach 15-stündigem weiteren Kochen keine wesentliche Veränderung konstatieren liess, wurde von den abermals gebildeten Krystallen abfiltriert und diese mit der ersten Menge vereinigt und getrocknet. Die Ausbeute daran betrug 1,75 gr., also 35% des angewendeten R_I.

Die Mutterlaugen wurden in viel Wasser gegossen, der entstehende orangegelbe Niederschlag getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Im Wesentlichen wurde hierbei R_I zurückgewonnen. Zwar ging ein Teil der Krystalle, mit Alkali verrieben, nicht in Lösung, so dass ursprünglich an den Ester gedacht wurde. Doch stellte sich heraus, dass zu konzentriertes Alkali genommen worden war, worin das Kalisalz von R_I nicht löslich ist. Dieser alkaliunlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die kalische Lösung mit Säure übersättigt und der ausgefallene gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch einesteils rote Krystallwarzen vom Sp. 209 erhalten wurden, die sich als R_I erwiesen, andernteils weisse Nadeln vom Sp. 235, die sich in alkoholischem Ammoniak mit blauer Fluoreszenz lösten. Die geringe Ausbeute an letzteren liess eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht zu.

Die oben erwähnten weissen Krystallkörner von der Alkohol-Schwefelsäurebehandlung erwiesen sich als schwer löslich in allen gewöhnlichen Mitteln, wie Benzol, Toluol, Aether, Ligroïn, Petrolaether und Alkohol. In Pyridin hingegen, besonders in der Wärme, trat reichliche Lösung ein. Spritzte man in diese so lange Wasser, bis eine dauernde Trübung erzielt war, so fiel beim Erkalten ein weisser Körper vom Sp. 317 (R_{III}) in schiefen Prismen aus. Schwer und unvollkommen in Alkalien löslich, erinnerte er an den früher erwähnten Körper (vergl. S. 18), der beim Kochen von R_I mit verdünnten Sauren entstanden war. Ich konnte auch tatsächlich ihre Identität feststellen. Also bewahrheitete sich, was schon die Farblosigkeit dieses Körpers vermuten liess: dass

nämlich kein Ester von R_I vorlag. Auch gelang es nicht, durch Verseifen wieder zu R_I zu gelangen. Überhaupt ist R_{III} ungemein beständig; kochendes Nitrobenzol löst es unverändert auf, alkoholisches Ammoniak, selbst bei 220° C. 6 Stunden lang damit erhitzt, liess es unverändert wieder ausfallen. Alkoholisches Kali ist ebenfalls ohne Wirkung. Sogar der Kalischmelze widersteht der Körper. Einzig in verdünnten Alkalien ist er unvollkommen löslich. Verdünnt man aber die Lösung mit Wasser, so fällt er unverändert wieder aus.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,1314 gr. R_{III} gaben 0,3595 gr. CO_2 und 0,0569 gr. H_2O;
2. 0,1457 „ „ „ 0,3907 „ „ „ 0,0545 „ „ ;
3. 0,2516 „ „ „ 0,6726 „ „ „ 0,1091 „ „ ;
4. 0,1489 gr. R_{III} gaben bei 19° C. und 720 mm. B. 21,48 cm^3 feuchten N;
5. 0,1608 gr. R_{III} gaben bei 19,3° C. und 728,5 mm. B. 22,64 cm^3 feuchten N.

	1	2	3	4	5
CO_2:	73,00	73,13	72,82	—	—
H_2O:	4,70	4,16	4,81	—	—
N:	—	—	—	15,68	15,40

Berechnet für $C_{28}H_{21}N_5O_2$ ($C_{28}H_{23}N_5O_3 - H_2O$):

C = 73,20% H = 4,58% N = 15,25%

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass R_{III} durch Wasseraustritt aus R_I entstanden ist.

Da die Esterdarstellung mit Alkohol und Schwefelsäure misslungen war, wurde noch ein Versuch mit Salzsäuregas angestellt. 6 gr. R_I wurden in 150 gr. Methylalkohol verteilt, bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und, da hierbei keine Veränderung von R_I eingetreten war, unter weiterem Einleiten von HCl bis zum Sieden des Alkohols erhitzt. Unter diesen Bedingungen erfolgte eine allmähliche Lösung von R_I, während sich gleichzeitig weisse Krystallkörner abschieden, die wiederum aus R_{III} bestanden (Sp. 317). Im ganzen konnten aus obigen 6 gr. R_I nach mehrstündigem Kochen mit Methylalkohol und Salzsäure 3 gr. R_{III} erhalten werden. Aus den Mutterlaugen liessen sich nur Schmieren isolieren.

IX.

Acylierung von R_{III}.

Wie oben mitgeteilt wurde, ist R_{III} in einem gewissen, wenn auch unvollkommenen Grade in verdünnten Alkalien löslich, so dass man Grund hat auf das Vorhandensein einer Imidogruppe zu schliessen. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Acylierung eine solche nachzuweisen.

1,8 gr. R_{III} wurden mit 20 gr. Essigsäureanhydrid und 8 Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Min. lang gekocht, wodurch alles R_{III} in Lösung ging. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die ausgefallenen gelblichen Flocken auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol oder Pyridin umkrystallisiert. So ergaben sich farblose schiefe Prismen vom Sp. 220, deren Menge 1,7 gr. betrug.

Der Körper ist leicht löslich in Pyridin, viel schwerer in Methyl- und Aethylalkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erhält man R_I zurück (Sp. 317).

Dass wirklich eine Acylierung stattgefunden hat, beweist das Ergebnis der Analyse:

Berechnet für $C_{30}H_{23}N_5O_3$:

C = 71,86% H = 4,59% N = 13,97%

gefunden: 71,39 4,71 14,09

Eine hierauf noch ausgeführte Benzoylierung geschah in der Weise, dass 1,9 gr. R_{III} mit etwa 3 cm^3 Benzoylchlorid 10 Min. lang zum Sieden erhitzt wurden. Hierbei entstand eine klare Lösung, die in viel Wasser gegossen wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln aus Pyridin umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle sehen ähnlich aus wie jene der Acetylverbindung, und schmelzen bei 200°. Beim Kochen mit alkoholischem Alkali geben sie glatt R_{III} vom Sp. 317 zurück.

	Die Analyse ergab:				Berechnet für
	1	2	3	4	$C_{35}H_{25}N_5O_3$:
C:	74,49	74,48	—	—	74,6
H:	4,61	4,53	—	—	4,44
N:	—	—	12,53	12,55	12,43

Auch hier stimmt die Analyse mit den Voraussetzungen überein. Es kann also kein Zweifel mehr obwalten, dass eine Imidoverbindung vorliegt. Auch dass R_{III} das Molekül von R_I in unveränderter Grösse zugrunde liegt, erhellt aus der Analyse.

Eine weitere merkwürdige Wasserabspaltung erfährt R_I, wenn man es, wie bereits in Abschnitt 5 bemerkt, mit sehr stark durch Alkohol verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, oder mit starken Alkalien kocht. Ich konstatierte diese Tatsache beim Versuch, die bei Anwendung von viel Säure nicht gelingende Esterifizierung von R_I mit wenig Säure zu erreichen.

X.

Zweite Art des Wasseraustritts aus $R_I : W_I$.

1,5 gr. R_I wurden in 100 cm^3 Aethylalkohol verteilt, 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und hierauf 4 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Kochen erhitzt. Durch Eingiessen der erhaltenen Lösung in Wasser und nach dem Umkrystallisieren der gebildeten Flocken aus Alkohol erhielt ich neben kleinen gelblich weissen Krystallnädelchen eine derbere rote Krystallisation. Durch blosses Aussuchen oder durch Schlämmen mit Alkohol konnten die Krystalle dem Wesen nach getrennt werden. Der gelbliche Körper war durch Umkrystallisieren ganz farblos geworden und zeigte den Sp. 276. In verdünnten Alkalien und in Ammoniak gab er farblose Lösungen, die schön blauviolett fluoreszierten Es lag der nämliche Körper W_I vor, der auch durch Kochen von R_I mit konzentrierten Alkalien entsteht, wie früher schon erwähnt worden war, (vergl. S. 18). Eine Wiederholung des letzteren Versuches in grösserem Massstabe wurde in folgender Weise durchgeführt:

9,5 gr. R_I wurden mit 150 cm^3 Kalilauge 1 : 3 versetzt und auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Es trat unter Salzbildung völlige Lösung ein. Nach etwa 20 Min. langem Erhitzen machte sich Missfärbung bemerkbar, und aus der

Lösung schieden sich rotbraune Schmieren aus, währenddem die alkalische Lösung ganz entfärbt wurde. Unter stetem Umrühren wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Hierbei ging alles in Lösung, also war jedenfalls das Kalisalz von W_I entstanden. Nach dem Filtrieren der noch stark alkalischen Lösung wurde mit Säure gefällt, wodurch ein reichlicher gelblich weisser Niederschlag ausfiel. Auf dem Filter gesammelt und getrocknet, stellte er ein lockeres Pulver dar, das sich in heissem Alkohol mit prachtvoll blauer Fluoreszenz löste, und beim Erkalten in schönen weissen Nadeln vom Sp. 276 ausfiel. Am Lichte stehen gelassen, nahm die Masse blauen Schimmer an. W_I ist Lösungsmitteln gegenüber sehr zugänglich, indem ausser den beiden niedrigsten Alkoholen auch Aceton, Benzol, Essigester und Pyridin den Körper leicht lösen. Alle diese Lösungen fluoreszieren blau.

In Alkalilaugen, Karbonaten und Bikarbonaten, sowie in Ammoniak ist W_I spielend löslich. Eine besonders schöne Lösung erhält man, wenn man in alkoholischem Ammon löst. Aus den alkalischen Lösungen fällen verhältnismässig konzentrierte Kali- oder Natronlauge das Alkalisalz von W_I in Form weisser Schmieren aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst W_I unter Gelbfärbung, ebenso bildet sich mit konzentrierter Salzsäure ein allerdings darin nur ganz wenig lösliches gelbes Salz. Bemerkenswert ist die grosse Widerstandsfähigkeit von W_I. So wird es beispielsweise weder durch heisse konzentrierte Schwefelsäure noch durch schmelzendes Alkali verändert. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure lässt sich W_I acetylieren. Ebenso ist mir die Darstellung eines Esters geglückt.

Die Analyse von W_I ergab folgende Resultate:

1. 0,1686 gr. W_I gaben 0,4552 gr. CO_2 und 0,0738 gr. H_2O;
2. 0,1718 „ „ „ 0,4620 „ „ „ 0,0725 „ „ ;
3. 0,1441 „ „ „ 0,3895 „ „ „ 0,0633 „ „ ;
4. 0,1427 „ „ „ 0,3844 „ „ „ 0,0574 „ „ ;
5. 0,2021 gr. W_I gaben bei 17,9° C. und 717,5 mm. B. 28,63 cm^3 N;

6. 0,2467 gr. W_I gaben bei 18 ° C. und 710,6 mm. B. 35,06 cm^3 N;
7. 0,1837 „ „ „ „ 18,5° „ „ 711 mm. B. 26,24 cm^3 N;
8. 0,1750 „ „ „ „ 18,8° „ „ 716,3 mm. B. 24,93 cm^3 N.

Berechnet:

	1	2	3	4	5	6	7	8
C:	73,63	73,9	73,71	73,47	—	—	—	—
H:	4,99	4,7	4,88	4,47	—	—	—	—
N:	—	—	—	—	15,44	15,33	15,38	15,43

Molekulargewichtsbestimmung von W_I nach der Methode von Landsberger: (K für Aceton = 16,7)*)

$$M = K \frac{100 \times G}{N \times E};$$

$$1.\ M = 16{,}7 \frac{100 \times 0{,}4519}{15{,}65 \times 0{,}11} = 438{,}2;$$

$$2.\ M = 16{,}7 \frac{100 \times 0{,}4793}{16{,}75 \times 0{,}11} = 435.$$

Aus den Analysenzahlen berechnet sich eine Summenformel von $C_{28}H_{21}N_5O_2$, der ein Molekulargewicht von 459 entspricht. Die bei der Molekulargewichtsbestimmung erhaltenen Zahlen stimmen mit den Analysenresultaten überein, und es ergibt sich also, dass W_I und R_{III} isomer sind. Ich versuchte daher, ob wie dort eine Acylierung möglich sei. Weiter bewog mich die Löslichkeit von W_I in Bikarbonaten einen Esterifizierungsversuch damit zu machen.

XI.

Acylierung und Esterifizierung von W_I.

2,6 gr. W_I wurden mit 30 gr. Essigsäureanhydrid verteilt, und nach Zusatz von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum Kochen erhitzt.

*) Nach Beckmann.

Nach dem Erkalten fielen gelbliche sandige Krystalle aus, die abfiltriert und getrocknet, 1,6 gr. wogen. Durch Eingiessen der Mutterlauge in Wasser wurden noch weitere 0,7 gr. des neuen Körpers zur Ausscheidung gebracht. Die Gesamtausbeute betrug so 88,5%.

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol und stellt gelbliche Krystalle vom Sp. 267 dar. In wässerigen Alkalien ist sie unlöslich, aber leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Bei längerem Kochen mit Alkalien wird sie zu W_I aufgespalten.

Die Analyse ergab:

1. 0,1070 gr. W_I . . 0,2820 gr. CO_2 und 0,0480 gr. H_2O,
2. 0,1312 gr. W_I gaben bei 19° C. und 709,5 mm. B. 18,4 cm^3 feuchten N.

$C = 71,9\%$ $H = 4,98\%$ $N = 14,55\%$

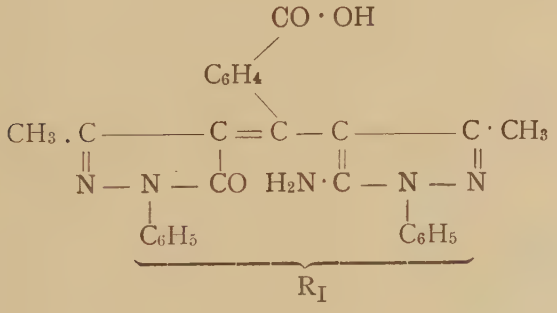
Hieraus berechnet sich eine Summenformel von $C_{30}H_{23}N_5O_3$, deren prozentische Zusammensetzung $C = 71,86$. $H = 4,59$, $N = 15,87$ ist.

Esterifizierung von W_I.

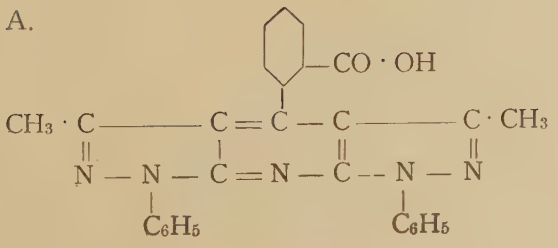
3,5 gr. W_I wurden in 150 gr. Methylalkohol verteilt und unter Erhitzen auf dem Wasserbad mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Ohne dass völlige Lösung eintrat, wurde das Reaktionsgemisch intensiv grüngelb, und die Nadeln sowohl als auch die Flüssigkeit zeigten eine ebensolche Fluoreszenz. Auf dem Tonscherben verlor der neue Körper unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen bald seine lebhafte Farbe. Rasch trat dies ein, wenn mit Wasser oder mit Alkohol gekocht wurde. Der so erhaltene weisse Körper wurde aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisiert, wodurch er in schönen Nadeln erhalten wurde, die sich in Alkalien als unlöslich erwiesen. Die alkoholischen Lösungen fluoreszieren rein blau. Kochte ich längere Zeit mit Kalilauge, so erhielt ich wieder W_I. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass dieser Körper vom Sp. 223 den Ester von W_I darstellt, und dass im ursprünglich gelbgrünen Reaktionsprodukt das salzsaure Salz davon vorliegt.

Da, wie weiter unten formuliert wird, durch Wasseraustritt aus R_I blos Körper mit höchstens einem einzigen beweglichen Wasserstoffatom entstehen können, es mir aber gelang, einesteils eine nicht mehr saure Acylverbindung, andernteils einen nicht mehr acylierbaren Ester von W_I darzustellen, so muss ich annehmen, das W_I in zwei tautomeren Formen existieren kann. Von R_{III} konnte ich nur Acylverbindungen darstellen, hier war also von verschiedenen Funktionen eines Wasserstoffatoms nichts zu bemerken. Lege ich meinen Betrachtungen die Seite 22 formulierten desmotropen Formen von R_I zugrunde, und berücksichtige gleichzeitig, dass bei W_I der Wasseraustritt mit starken Alkalien, bei R_{III} aber durch Kochen mit Säuren bewerkstelligt wurde, und dass im ersteren Falle sich eine Karboxyl-, also saure Gruppe, im zweiten aber eine Imidogruppe ausbildete, so werden für die Formulierung dieser beiden Reaktionen nur die folgenden Fälle wahrscheinlich:

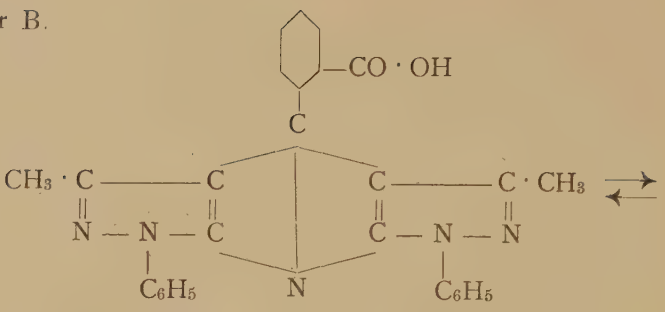
I.



A.

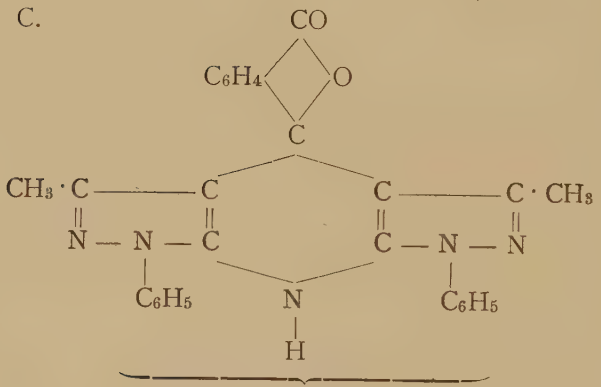


oder B.



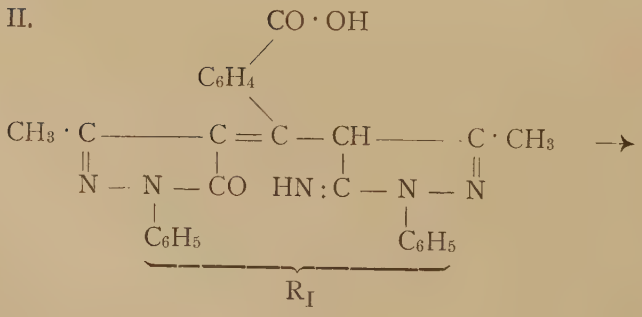
A und B mögliche Karboxylformen von W_I.

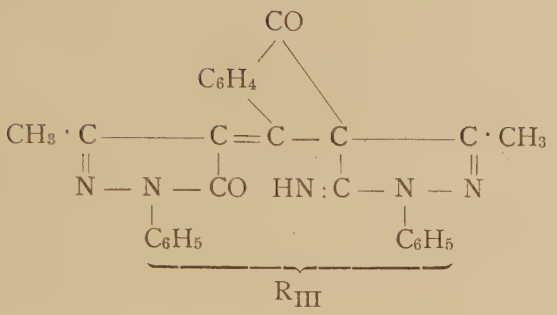
C.



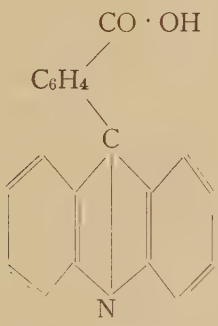
Acylierbare Form von W_I.

II.





Schema I ist offenbar der Ausdruck für die Bildung von W_I, da nach I_A und I_B eine Esterifizierung möglich ist, die tautomere Form C aber die Acylierung erklärt. Überdies ist die Analogie dieser Säure mit der Acridylbenzoësäure*):



auffallend. Tatsächlich zeigen sich auch in ihrem Verhalten grosse Ähnlichkeiten, indem beispielsweise die blaue Fluoreszenz der alkalischen Lösung beider Säuren in den mineralsauren Lösungen in gelbgrün übergeht.

Die zweite Formulierung des Wasseraustritts aus R_I erklärt die Eigenschaften von R_{III}: Unaufspaltbarkeit, Schwerlöslichkeit in Alkalien, Salzbildung mit konzentrierten Säuren und die Acylierbarkeit.

Dass I_B und I_C in sehr nahen Beziehungen zu einander stehen und unmöglich für die Erklärung der Unterschiede zwischen W_I und R_{III} herangezogen werden können, beweist

*) Bernthsen, A. 224, 46 (1884).

die Überlegung, dass dann die Acetylverbindungen dieser beiden Körper identisch sein müssten, was den Tatsachen widerspricht.

Aus eben diesem Grunde ist das für R_I ausgeführte Formelbild auf S. 21, oben, zu verwerfen. Der Wasseraustritt kann nämlich, wenn man die Konstitution für R_I gelten lässt, in wahrscheinlicher Weise nur nach dem Schema I_B und I_C gedacht werden, dann müssen aber die Acylverbindungen von W_I und R_{III} notwendig wieder identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, muss diese Formel für R_I ausgeschlossen werden.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Vorkommen der Erdsäuren 1

Ausgangsmaterialien 4

Reinigung der Säuren

a) Aeltere Methoden 6

b) Neue Methoden 7

Trennung der Niob- und Tantalsäure von Titan

a) Geschichtliches 15

b) Trennungsversuche mit alkalischen Schmelzen 18

c) Trennungsversuche mit sauren Schmelzen . 28

Trennung der Erdsäuren voneinander 33

Analysen von Erdsäurehaltigen Mineralien 39

Qualitative Reaktionen der Erdsäuren 44